



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 488 867 A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91403171.1**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C01B 33/34, B01J 29/06,  
C10G 11/05, C07C 5/22,  
C07C 2/54, B01J 29/18**

(22) Date de dépôt : **25.11.91**

(30) Priorité : **26.11.90 FR 9014749**

(43) Date de publication de la demande :  
**03.06.92 Bulletin 92/23**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE DE GB IT NL**

(71) Demandeur : **SOCIETE NATIONALE ELF  
AQUITAINE  
Tour Elf, 2, Place de la Coupole, La Défense 6  
F-92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur : **Fajula, François  
82 rue de l'Aiguelongue  
F-34100 Montpellier (FR)**

Inventeur : **Bourgeat-Lami, Elodie  
Résidence Parc des Graves, Bâtiment F.  
1444 route de Mende, F-34090 Montpellier (FR)**

Inventeur : **Zivkov, Catherine  
13 rue du Gave  
F-64300 Orthez (FR)**

Inventeur : **Des Courières, Thierry  
152 Bld Yves Farge  
F-69007 Lyon (FR)**

Inventeur : **Anglerot, Didier  
46bis rue Chemin Salié  
F-64140 Lons (FR)**

(74) Mandataire : **Boillot, Marc et al  
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE  
(PRODUCTION), Dept. Propriété Industrielle,  
Tour Elf  
F-92078 Paris la Défense Cédex 45 (FR)**

(54) Procédé de désalumination de zéolites synthétiques et zéolite bêta essentiellement silicique.

(57) Procédé de désalumination de zéolithes à large pores, dont le diamètre d'ouverture des pores est supérieur ou égal à 0,7 mm et le rapport silice/alumine supérieur ou égal à 6 par attaque acide de la zéolithe sous forme brute de synthèse.  
Les zéolithes désaluminées obtenues sont utiles comme catalyseurs de transformation des hydrocarbures et adsorbants organophiles sélectifs.

EP 0 488 867 A1

Cette invention concerne un procédé de désalumination de zéolithes à larges pores et à rapport silice/alumine élevé.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés appartenant au groupe des tectosilicates. Leur structure tridimensionnelle est formée d'un enchaînement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  mettant en commun des sommets oxygénés. Cet agencement délimite des canaux et cavités dans lesquels viennent se loger les cations compensant le déficit de charge lié à la présence de l'aluminium dans la charpente covalente et les molécules d'eau.

Certaines de ces zéolithes sont d'origine naturelle. On connaît également un nombre croissant de zéolithes synthétiques qui n'ont pas toujours d'équivalent naturel.

Les zéolithes peuvent être regroupées en trois familles distinctes suivant le diamètre d'ouverture de leurs canaux. On distingue des zéolithes à larges pores, à petits pores et les zéolithes à pores intermédiaires.

Les zéolithes à larges pores ont un diamètre d'ouverture de leurs canaux supérieur ou égal à 0,7 nm. Les zéolithes X, Y, la ZSM-20 et la zéolithe bêta font partie de cette famille.

Les zéolithes à larges pores ont un intérêt particulier comme catalyseurs de transformation d'hydrocarbures, notamment comme catalyseurs de craquage catalytique en pétrochimie et raffinage.

Les larges pores sont également avantageux pour l'adsorption de molécules encombrantes. La stabilité thermique des zéolithes croît avec l'augmentation du rapport silice/alumine. Le rapport silice/alumine est variable selon le type de zéolithe, il peut également légèrement varier en fonction des conditions de synthèse. Il est cependant difficile d'obtenir par synthèse des zéolithes à larges pores avec des rapports silice/alumine élevés. Pour l'obtention de ces zéolithes à rapport silice/alumine élevé on a recours à la désalumination post-synthèse.

Les zéolithes obtenues par désalumination poussée sont particulièrement utiles comme adsorbants organophiles puisque le départ des atomes d'aluminium diminue les effets de champ dans les pores.

Il existe de nombreux procédés de désalumination de zéolithes. En général il s'agit de traitements hydrothermiques ou chimiques de la forme échangée de la zéolithe. Ces formes échangées sont obtenues par décomposition thermique de la forme brute de synthèse, qui renferme le structurant organique utilisé lors de la synthèse, suivi d'un traitement d'échange à l'ammonium, au proton ou à un autre cation.

La désalumination peut être aussi obtenue par traitement acide. Dans ce cas, la forme échangée correspond à la forme protonée. Par exemple, selon le brevet américain US 3 442 795, une zéolithe dans sa forme protonée est soumise à un traitement acide suivi par la chélation de l'aluminium.

La demande de brevet européen EP-A-95 304 décrit la désalumination de la zéolithe bêta par traitement acide de sa forme protonée. Les zéolithes bêta obtenues par traitement à l'acide chlorhydrique, de préférence de 0,1 à 2N ont un rapport silice/alumine qui varie entre 40 et 400. Pour un rapport silice/alumine de 40 la zéolithe garde sa cristallinité à 100%. Par contre pour un rapport silice/alumine de 280, la cristallinité n'est que 75%.

Nous avons trouvé maintenant un procédé qui permet de désaluminer les zéolithes synthétiques à larges pores et à rapport silice/alumine élevé, sans perte notable de leur cristallinité.

Un autre avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir des zéolithes à larges pores entièrement désaluminées, et notamment la zéolithe bêta entièrement désaluminée.

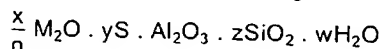
Encore un autre avantage de ce procédé est la récupération du structurant organique utilisé lors de la synthèse. Selon les procédés de l'art antérieur, les ammoniums quaternaires organiques, utilisés comme structurant, sont décomposés par calcination. Ces produits sont en général très coûteux et conduisent par calcination à des produits nocifs pour l'environnement, comme les oxydes d'azote. Il s'agit donc d'un avantage économique et écologique important.

Encore un autre avantage du procédé est la possibilité d'effectuer la désalumination sans séparation préalable de la zéolithe de ses eaux-mères de synthèse.

Le procédé selon l'invention de désalumination des zéolithes synthétiques, dont le diamètre d'ouverture des pores est supérieur ou égal à 0,7 nm et le rapport silice/alumine supérieur ou égal à 6 par attaque acide est caractérisé en ce que la zéolithe est soumise à l'attaque acide sous sa forme brute de synthèse renfermant le structurant.

Nous entendons par forme brute de synthèse, la forme non calcinée, qui renferme encore le structurant organique. Elle contient également les cations compensant le déficit de charge lié à la présence de l'aluminium. Ce cation provient d'un métal alcalin au moment de la synthèse, mais il peut être remplacé par la suite par un métal quelconque. Cette forme brute de synthèse peut être soumise à l'attaque acide sans séparation préalable de la zéolithe de ses eaux-mères de synthèse. Il est également possible de traiter la zéolithe sous forme brute de synthèse mais après séparation des eaux-mères de synthèse.

La formule de la zéolithe brute de synthèse correspond en général à :



où

M est un cation métallique de valence n,

S est l'agent structurant

$\frac{x}{n}$  est inférieur à 1

y va de 0,5 à 8

z va de 6 à 200

w va de 4 à 50.

Parmi les zéolithes à larges pores pouvant être désaluminées selon l'invention, nous pouvons mentionner la ZSM-20 et la zéolithe bêta.

Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement pour la désaluminisation de la zéolithe bêta.

La zéolithe bêta est une zéolithe synthétique à larges pores, de symétrie tétragonale.

Sa synthèse est décrite dans un brevet MOBIL de 1967 (US 3 308 069 ; Re 28 341).

Cette zéolithe est formée par cristallisation hydrothermique de sources d'aluminium et de silicium en présence d'un structurant et éventuellement un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un mélange de ces métaux.

La source d'aluminium peut être l'aluminate de sodium. La source de silicium peut être par exemple un sol de silice, de la silice amorphe solide ou un silicate. Il est également possible d'utiliser les aluminosilicates amorphes ou cristallins comme sources de silicium et d'aluminium. L'alcalinité du milieu peut être ajustée par l'hydroxyde de sodium.

Pour la synthèse de la zéolithe bêta, on utilise en général l'ion tétraéthylammonium comme structurant. Il est introduit sous forme d'hydroxyde ou de sel.

Le rapport silice/alumine de la zéolithe bêta brute de synthèse peut varier de 10 à 200. Le procédé selon l'invention permet d'augmenter ce rapport, indépendamment de sa valeur de départ.

La désaluminisation est accompagnée par le départ du structurant, par exemple, de l'ion tétraéthylammonium. Ce dernier peut être récupéré du milieu réactionnel. Le tétraéthylammonium est un composé particulièrement coûteux, sa récupération présente un avantage évident. Selon l'art antérieur, le structurant est éliminé par calcination. Pendant cette opération, la molécule de structurant est décomposée. Le tétraéthylammonium par exemple se décompose en oxydes d'azote et de carbone et en eau.

L'acide utilisé pour la désaluminisation est un acide inorganique ou organique fort.

Parmi les acides organiques forts on peut mentionner l'acide formique, l'acide trichloroacétique ou l'acide trifluoroacétique.

Parmi les acides inorganiques forts, nous pouvons mentionner l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, ou l'acide nitrique. L'acide nitrique convient tout particulièrement.

La concentration en acide nitrique est au-dessus de 2N et de préférence compris entre 2 et 15N, ou mieux entre 5 et 15 N.

La concentration de l'acide est le paramètre principal qui détermine le degré de désaluminisation. A faible concentration la désaluminisation reste partielle. Par contre la désaluminisation avec un acide, de préférence de l'acide nitrique de concentration comprise entre environ 10 et 15 N donne un produit pratiquement entièrement désaluminé, donc essentiellement silicique.

Pour une concentration d'acide donnée, le taux de désaluminisation dépend également du volume d'acide utilisé, de la température et de la durée du traitement.

Le rapport silice/alumine de la zéolithe bêta essentiellement silicique est supérieur ou égal à 800 et sa cristallinité est supérieure ou égale à 80 %. Le rapport silice/alumine peut atteindre environ 4000 ou plus, ce qui signifie que la concentration en aluminium est inférieure à 0,02 % en poids.

A notre connaissance la forme essentiellement silicique de la zéolithe bêta est un produit nouveau.

La désaluminisation a lieu dès la température ambiante, mais en général on utilise des températures comprises entre 20°C et 100°C et de préférence entre 70 et 90°C.

La durée de la désaluminisation est variable, elle est en général entre 15 minutes et 40 heures et de préférence entre 30 minutes et 20 heures.

Il est également possible d'introduire l'acide dans le milieu de synthèse de la zéolithe sans isoler au préalable celle-ci de ses eaux mères. Cette technique permet de récupérer quasi quantitativement le structurant engagé dans la synthèse. La récupération peut être effectuée par exemple par extraction liquide/liquide ou sur résine cationique. Ce structurant récupéré peut être utilisé pour une nouvelle synthèse de zéolithe.

Après désaluminisation le solide est séparé du milieu réactionnel, par exemple par filtration ou centrifugation. Le solide est ensuite lavé et séché.

Après la désaluminisation le rapport silicium/aluminium est déterminé par analyse élémentaire. La cristallinité des solides est mesurée par diffraction des rayons X. On constate que la désaluminisation n'entraîne que de très faibles pertes de cristallinité. La zéolithe bêta essentiellement silicique conserve au moins 80% de sa

cristallinité originale.

En soumettant la zéolithe bêta désaluminée à une calcination de 10 heures à 750°C sous flux d'air, aucune perte de cristallinité n'a été constatée, ce qui prouve la bonne stabilité thermique du solide.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de zéolithes partiellement désaluminées de rapport silice/alumine variable et de zéolithes essentiellement siliciques.

Les zéolithes et particulièrement la zéolithe bêta, partiellement désaluminées possèdent des sites acides forts et une bonne stabilité thermique. Elles sont d'excellents catalyseurs de transformation des hydrocarbures et notamment des catalyseurs de craquage, d'isomérisation et d'alkylation. Leur efficacité est remarquablement stable dans le temps.

Leur caractère hydrophobe est fonction du degré de désalumination. Les zéolithes et particulièrement la zéolithe bêta, essentiellement silicique ont un caractère hydrophobe/organophile très marqué. Leur grande capacité d'adsorption sélective vis à vis de molécules organiques est le résultat de ce caractère organophile lié au départ des atomes d'aluminium et en même temps à leur porosité importante.

Cette porosité importante a été confirmée par des mesures d'adsorption d'azote à 77°K qui conduisent pour la zéolithe bêta à une aire spécifique, selon la méthode BET de 440m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,21ml/g.

Le caractère hydrophobe/organophile de la zéolithe bêta désaluminée est déterminé par le test butanol décrit dans le brevet européen EP-13451. Ce test est une mesure de la sélectivité d'adsorption des absorbants zéolithiques pour des molécules organiques, en cas de compétition entre l'adsorption d'eau et de molécules organiques moins polaires.

Grâce à sa forte affinité pour les molécules organiques moins polaires que l'eau, la zéolithe bêta désaluminée et particulièrement la zéolithe bêta essentiellement silicique peut être utilisée comme adsorbant pour éliminer les traces de molécules organiques de l'eau ou de l'air.

La zéolithe bêta désaluminée selon l'invention peut être utilisée pure, aussi bien pour la catalyse que l'adsorption. Il est également possible de la mettre en forme de granulés, d'extrudés, de billes avec l'aide d'un liant, comme une argile, l'alumine, la silice ou une silice-alumine.

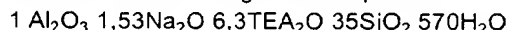
Il est également possible d'utiliser la zéolithe bêta en combinaison avec une autre zéolithe.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### EXEMPLE 1

30

Une zéolithe bêta est synthétisée en utilisant un gel de composition :



après un mûrissement de 24 heures à la température ambiante, le gel est chauffé pendant 48 heures à 150°C. Le solide est récupéré par filtration.

La structure déterminée par rayons X correspond à la zéolithe bêta. La cristallinité est de 100%.

#### EXEMPLES 2 à 8

5g de zéolithe bêta de l'exemple 1, 100% cristalline dont la composition en moles d'oxydes correspond à :  
0,06 Na<sub>2</sub>O, TEA<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 32SiO<sub>2</sub>, 8,1H<sub>2</sub>O  
a été traité par 500ml d'une solution d'acide nitrique 2,2N à 12N à 80°C pendant 4 heures. Le solide est isolé par filtration puis lavé à l'eau.

Après traitement le rapport silicium/aluminium a été déterminé par analyse élémentaire, la cristallinité des solides a été mesurée par diffraction des rayons X et leur capacité d'adsorption d'eau et de n-hexane a été évaluée par gravimétrie.

Après une calcination à 550°C pendant 10 heures sous flux d'air aucune perte de cristallinité n'a été constatée.

Le tableau 1 résume les rapports silice/alumine, la cristallinité et les capacités d'adsorption des échantillons en fonction de la concentration de l'acide nitrique.

50

55

TABLEAU 1

EX.	Concentration en acide mole/l	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% cristallinité	Capacité d'adsorption	
				% poids	
				H <sub>2</sub> O	n-hexane
2	2,2	46	100	5,0	17
3	2,9	56	100	4,5	17
4	4,3	74	100	4,1	18
5	5,7	164	80	2,6	19
6	7,2	270	85	1,5	16
7	11,5	850	80	1,0	14
8	12	>4000	80	1,0	12

## EXEMPLE 9

Une zéolithe bêta est cristallisée dans les conditions de l'exemple 1.

286 g de la suspension contenant la zéolithe et les eaux-mères est traitée par 2 l d'une solution d'acide nitrique 14,4N à 80°C, pendant 24 heures.

A la suite du traitement, on récupère 47 g de zéolithe bêta, 100 % cristalline et dont le rapport Si/Al est égal à 950.

Le tétraéthylammonium contenu dans les eaux-mères est récupéré sur résine cationique.

## EXEMPLE 10

30

La zéolithe bêta désaluminée selon l'exemple 4 a été utilisée comme catalyseur de craquage de l'isooctane, à 360°C, 1 bar de pression totale, un rapport N<sub>2</sub>/hydrocarbure de 70 et une vitesse spatiale (poids d'hydrocarbure/poids zéolithe/ heure) de 1h<sup>-1</sup>. La conversion est de 30%, elle est stable dans le temps.

## EXEMPLE 11

35

La zéolithe bêta désaluminée selon l'exemple 4 a été utilisée comme catalyseur de craquage du n-heptane, à 400°C, 1 bar de pression totale, un rapport N<sub>2</sub>/hydrocarbure de 68 et une vitesse spatiale de 0,23h<sup>-1</sup>. La conversion est de 20%, stable dans le temps.

40

## EXEMPLE 12

Nous avons déterminé la sélectivité d'adsorption sur zéolithe bêta désaluminée des molécules organiques en compétition avec de l'eau.

45

La zéolithe de l'exemple 8 a été activée par chauffage à l'air à 550°C pendant 10 heures. Après chauffage, 0,5 g de la poudre de zéolithe est mise en suspension dans une solution de 1% poids de butanol dans l'eau. La suspension est agitée 2 heures, temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint.

L'analyse de la zéolithe après adsorption montre une capacité d'adsorption de 12% poids en butanol. La concentration résiduelle en butanol dans l'eau est de 0,4% poids.

50

## EXEMPLE 13

Le même test effectué sur la zéolithe de l'exemple 9 donne une concentration résiduelle en butanol de 0,45 % poids, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 11 % poids.

55

## Revendications

1 - Procédé de désalumination de zéolithes synthétiques à larges pores dont le diamètre d'ouverture des canaux est supérieur ou égal à 0,7 nm et le rapport silice/alumine supérieur ou égal à 6, par attaque acide, caractérisé en ce que la zéolithe est soumise à l'attaque acide sous forme brute de synthèse renfermant le structurant.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la zéolithe brute de synthèse correspond à la formule :



où

M est un cation métallique de valence n,

S est l'agent structurant

$\frac{x}{n}$  est inférieur à 1

y va de 0,5 à 8

z va de 6 à 200

w va de 4 à 50.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la zéolithe synthétique est la zéolithe bêta ou la ZSM-20 et de préférence la zéolithe bêta.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la zéolithe brute de synthèse est séparée de ses eaux-mères avant l'attaque acide.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la zéolithe brute de synthèse n'est pas séparée de ses eaux-mères avant l'attaque acide.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'acide est un acide organique fort comme l'acide formique, l'acide trichloroacétique ou l'acide trifluoroacétique.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'acide est un acide inorganique fort, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, de préférence l'acide nitrique.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la concentration de l'acide est au-dessus de 2N.

9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la concentration de l'acide est comprise entre 2 et 15N et de préférence entre 5 et 15N.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'on utilise 5 à 150 ml de solution acide par gramme de zéolithe sèche ou en suspension.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la température de désalumination est entre 20 et 100°C et de préférence entre 70 et 90°C.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la durée de désalumination est entre 1 et 40 heures et de préférence entre 3 et 30 heures.

13 - Catalyseur de transformation d'hydrocarbures caractérisé en ce qu'il renferme une zéolithe, désaluminée selon le procédé décrit dans les revendications 1 à 12.

14 - Catalyseur selon la revendication 13 caractérisé en ce que la transformation d'hydrocarbures est le craquage, l'isomérisation ou l'alkylation.

15 - Adsorbant organophile sélectif caractérisé en ce qu'il renferme une zéolithe, désaluminée selon le procédé décrit dans les revendications 1 à 12.

16 - Zéolithe bêta essentiellement silicique caractérisée par un rapport silice/alumine supérieur ou égal à 800 et une cristallinité supérieure ou égale à 80 %.

17 - Zéolithe selon la revendication 16 caractérisée par un rapport silice/alumine supérieure ou égale à 4000 et une cristallinité supérieure ou égale à 80%.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 3171

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	<p>WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8642, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-275939 &amp; JP-A-61 201 618 (SHIN NENRYOYU KAHIA) 6 Septembre 1986 * abrégé *</p>	1, 7, 11, 13-15	<p>C01B33/34 B01J29/06 C10G11/05 C07C5/22 C07C2/54 B01J29/18</p>
D, A	<p>EP-A-0 095 304 (MOBIL OIL CORP.)</p> <p>* page 6, ligne 7 - ligne 17 * * page 7, ligne 4 - ligne 16 * * page 9, ligne 29 - page 10, ligne 19 * * page 12, ligne 16 - ligne 22 *</p>	1-4, 6-9, 11	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)</p> <p>C01B B01J</p>
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02 MARS 1992	Examinateur RIGONDAUD B.P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (3.1.92) (P0402)

